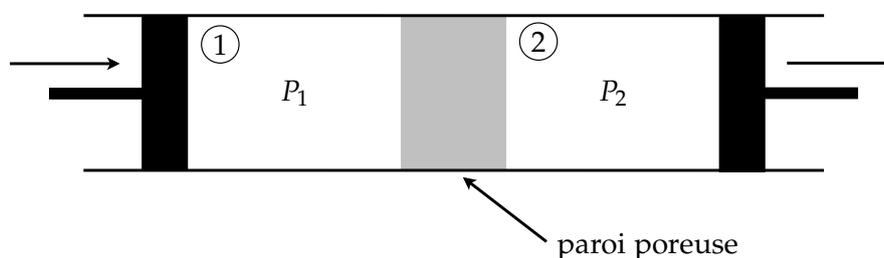


TD Développement du viriel

1 Détente de Joule-Thomson et second coefficient du viriel

1.1 Détente de Joule-Thomson

Dans une détente de Joule-Thomson, on fait passer un gaz à travers une paroi poreuse, d'une région ① où la pression P_1 est élevée à une région ② où la pression P_2 est plus faible. Au fur et à mesure de la détente, les volumes des deux régions s'ajustent (par exemple à l'aide de pistons) afin de conserver les pressions P_1 et P_2 constantes. Cette détente a lieu de façon adiabatique. On appelle V_1 le volume initial de la région ① et V_2 le volume final de la région ②.



- En appliquant le premier principe de la thermodynamique, montrez que l'enthalpie du gaz $H = E + PV$ est conservée lors de la détente.
- On introduit la capacité calorifique à pression constante C_p et le coefficient thermodynamique h par $\delta Q = C_p dT + h dP$. Montrez que h s'exprime comme

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

- Proposez une définition pour le coefficient de Joule-Thomson η qui caractérise la variation de température lors de la détente. Montrez que η se met sous la forme

$$\eta = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right].$$

Quelle est l'expression de η pour un gaz parfait ?

1.2 Etude d'un gaz réel

On considère maintenant un gaz réel.

- Écrire son équation d'état en ne retenant que les deux premiers termes du développement du viriel.
- On suppose que l'interaction $u(r)$ entre deux molécules distantes de r est infiniment répulsive pour $r < a$, vaut $-u_0$ (avec $u_0 > 0$) pour $a < r < 2a$ et est nulle pour $r > 2a$. Calculez le deuxième coefficient du viriel

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \left[1 - e^{-\beta u(r)} \right],$$

où $\beta = 1/k_B T$. Donnez l'allure de la courbe $B_2(T)$.

- (c) Exprimer η en fonction de $B_2(T)$.
- (d) Que représente la température d'inversion définie par $\eta(T_{\text{inv}}) = 0$? En supposant que $\beta u_0 \ll 1$, donnez une expression approchée de T_{inv} .

2 Fluide classique de bâtonnets durs

On considère le modèle de Tonks, c'est-à-dire un modèle de fluide classique à une dimension, composé de N bâtonnets de longueur ℓ confinés dans un espace de taille L . On appelle ρ la densité de bâtonnets. On rappelle que la fonction de partition canonique Z du système est donnée par

$$Z = \frac{1}{N! \Lambda^N(T)} \int_0^L dx_1 \dots \int_0^L dx_N e^{-\beta U(x_1, \dots, x_N)}, \quad (1)$$

où $\Lambda(T)$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie et $U(x_1, \dots, x_N)$ est l'énergie potentielle du système. On notera $g(x)$ la fonction de corrélation de paires, définie par

$\rho g(x)$ = densité moyenne de bâtonnets en x , sachant qu'il y a un bâtonnet à l'origine.

2.1 Description qualitative du système

- (a) Par analogie avec les systèmes de fluides à trois dimensions, définir une pression unidimensionnelle.
- (b) Quelle est la signification physique de la densité $\rho_{\text{CP}} = 1/\ell$? Représentez la fonction de corrélation de paires pour $\rho \rightarrow \rho_{\text{CP}}$, puis pour $\rho \rightarrow 0$.
- (c) Tracez l'allure du potentiel d'interaction entre deux bâtonnets en fonction de x ? Décrire qualitativement comment varie l'allure de la fonction $g(x)$ lorsque la température varie. Calculez le deuxième coefficient du viriel $B_2(T)$.
- (d) Pour $\rho \rightarrow \rho_{\text{CP}}$, quelle est la valeur de l'intégrale $\int_0^{3\ell/2} dx g(x)$?
- (e) Déterminez la vitesse moyenne et l'énergie cinétique moyenne d'un bâtonnet.¹ Quelle est l'énergie interne moyenne du système?
- (f) Donnez une expression approchée de l'équation d'état du système au second ordre en ρ .

2.2 Description quantitative

On va maintenant essayer de calculer de façon exacte l'équation d'état du système.

- (a) D'où provient le facteur $1/N!$ dans l'expression (1) de la fonction de partition?
- (b) Calculez la fonction de partition du système.
- (c) En déduire l'équation d'état exacte du système. Vérifiez que l'on retrouve bien la bonne expression pour le second coefficient du viriel.

¹On rappelle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$